

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :

C11D 1/835, 3/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/10069

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum:

4. April 1996 (04.04.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03666

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. September 1995  
(18.09.95)(30) Prioritätsdaten:  
08/312,354 26. September 1994 (26.09.94) US(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF  
AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).(72) Erfinder: VAN BUSKIRK, Gregory; 893 Richard Lane,  
Danville, CA 94526 (US). KIEWERT, Eva; Am Langen  
Weiher 6, D-40589 Düsseldorf (DE). MIDDELHAUVE,  
Birgit; Robert-Koch-Strasse 24, D-40789 Monheim (DE).  
DISCH, Karl-Heinz; Holbeinstrasse 10, D-42781 Haan  
(DE). FRIESE, Carsten; Nifflandring 21, D-22559 Hamburg  
(DE).(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, PL, europäisches Patent (AT,  
BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE).

## Veröffentlicht

*Mit internationalem Recherchenbericht.  
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.*

(54) Title: DISINFECTING DETERGENT FOR USE ON HARD SURFACES

(54) Bezeichnung: DESINFIZIERENDE REINIGUNGSMITTEL FÜR HARTE OBERFLÄCHEN

## (57) Abstract

The invention concerns the use of a mixture of alkyl or alkenyl oligoglycosides (APGs) and certain C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> alkyl ethers to enhance the sterilising effects of detergents containing disinfectants and intended for use on hard surfaces. Also claimed are disinfecting detergents containing APGs, certain C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> alkyl ethers and selected disinfectant substances.

## (57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Mischung aus Alkyl- bzw. Alkenyloligoglykosiden (APG's) und bestimmter C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylether zur Verstärkung der keimreduzierenden Wirkung von desinfektionsmittelhaltigen Reinigungsmitteln für harte Oberflächen. Weiter werden desinfizierende Reinigungsmittel beansprucht, die APG's, bestimmte C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylether und ausgewählte desinfizierend wirkende Substanzen enthalten.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Desinfizierende Reinigungsmittel für harte Oberflächen"

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Alkylglykosiden und Alkylethern zur Verstärkung der keimreduzierenden Wirkung von desinfektionsmittelhaltigen Reinigungsmitteln für harte Oberflächen sowie desinfizierende Reinigungsmittel für harte Oberflächen mit ausgewählten Desinfektionsmitteln. Als harte Oberflächen sind alle im Haushalt auftretenden, nicht textilen Oberflächen zu verstehen, z. B. Fußböden, Arbeitsflächen, Küchengeräte, Spülbecken, Dusch- und Badewannen, WC-Becken, Geschirr etc.

Desinfizierende Reinigungsmittel sind bekannt; bisher ist es jedoch nicht gelungen, optimale Reinigungsleistung und optimale Desinfektionswirkung miteinander zu verbinden. Übliche desinfizierende Reinigungsmittel enthalten z.B. quartäre Ammoniumverbindungen in Verbindung mit nichtionischen Tensiden; solche Reinigungsmittel verfügen zwar über ausreichende desinfizierende Wirkung, ihre Reinigungsleistung läßt jedoch zu wünschen übrig. Andererseits hat ein Ersatz der nichtionischen Tenside durch reinigungsstarke anionische Tenside den Nachteil, daß die desinfizierende Wirkung stark nachläßt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ausgehend von desinfektionsmittelhaltigen Reinigungsmitteln des Standes der Technik solche Tensidkombinationen aufzufinden, die - neben einer guten Reinigungsleistung - für eine Verstärkung der keimreduzierenden Wirkung der in den Reinigungsmitteln enthaltenen Desinfektionsmittel sorgen.

Eine weitere Aufgabe ist es, Reinigungsmittel für harte Oberflächen mit ausgewählten desinfizierend wirkenden Mitteln zu entwickeln, die sowohl eine gute Reinigungsleistung als auch eine gute Desinfektionswirkung aufweisen.

Die deutschen Offenlegungsschriften DE 34 44 958 und DE 36 19 375 beschreiben die Verwendung von Alkylglykosiden als Potenzierungsmittel zur

- 2 -

Steigerung der mikrobiziden Wirksamkeit von Biguanidverbindungen bzw. von Alkoholen und Carbonsäuren, insbesondere in Körperpflegemitteln.

In der internationalen Patentanmeldung WO 86/5199 werden Reinigungsmittel offenbart, die als Tenside Alkylglykoside, Aminoxide und quaternäre Ammoniumverbindungen enthalten.

Die internationale Patentanmeldung WO 86/5509 offenbart desinfizierende Reinigungsmittel, die als Tensid Alkylglykoside und als Desinfektionsmittel quaternäre Ammoniumverbindungen enthalten. Die Reinigungswirkung dieser Zusammensetzungen läßt jedoch zu wünschen übrig.

Schließlich werden in der deutschen Offenlegungsschrift DE 40 07 758 desinfizierende Reinigungsmittel für automatisch betriebene Anlagen zur Sprühdesinfektion von Krankenhauseinrichtungsgegenständen beschrieben, die als Desinfektionsmittel eine quartäre Ammoniumverbindung und das Umsetzungsprodukt von N-substituierten Propylendiaminen mit Glutaminsäure oder Glutaminsäureestern enthalten.

Keine der im Stand der Technik enthaltenen Druckschriften offenbart die Verwendung der im folgenden beschriebenen speziellen Tensidkombination zur Verstärkung der keimreduzierenden Wirkung von desinfektionsmittelhaltigen Reinigungsmitteln.

Die der Erfindung zugrundeliegende, oben beschriebene Aufgabe wurde gelöst durch die Verwendung einer Mischung aus

a) einem Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid der Formel (I),

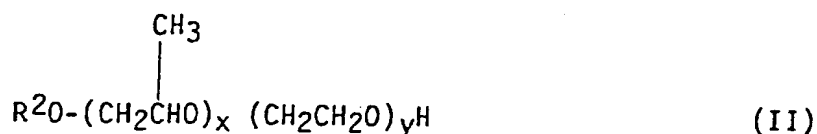


in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $[G]$  für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Glucoseeinheit, und  $p$  für eine Zahl von 1 bis 10 steht

und

...

b) einem Alkylether der Formel II,



in der  $\text{R}^2$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 14, Kohlenstoffatomen,  $x$  für 0 oder Zahlen von bis zu 3, vorzugsweise bis zu 2, und  $y$  für Zahlen von 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 12, insbesondere 2,5 bis 10, steht. Diese Mischung gewährleistet eine Verstärkung der keimreduzierenden Wirkung von desinfektionsmittelhaltigen Reinigungsmitteln für harte Oberflächen gegenüber solchen desinfizierenden Reinigungsmitteln, die nur eines oder keines der beiden genannten Tenside enthalten.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/3977 verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside.

Die Indexzahl  $p$  in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während  $p$  in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte  $p = 1$  bis 6 annehmen kann, ist der Wert  $p$  für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad  $p$  von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad zwischen 1,4 und 2,0 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^1$  kann sich von primären Alkoholen mit vorzugsweise 8 bis 11 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Caprylalkohol, Caprinalalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C<sub>12</sub>-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C<sub>9/11</sub>-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3).

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^1$  kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, sowie deren technische Gemische.

Bei den Alkylethern der Formel II handelt es sich um bekannte nichtionische Tenside, die man durch Anlagerung von zunächst Propylenoxid und dann Ethylenoxid bzw. ausschließlich Ethylenoxid an Fettalkohole erhält. Typische Beispiele sind Alkylether der Formel (II), in der  $R^2$  für einen Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, x für 0 oder 1 und y für Zahlen von 2 bis 5 steht. Die Indices x und y stellen dabei Mittelwerte dar. Weitere, besonders geeignete, Alkylether der Formel II sind z. B. C<sub>12-14</sub>-Fettalkohol x 6 EO, Octanol x 4 EO und C<sub>10-14</sub>-Fettalkohol x 1 PO x 6 EO; EO steht für Ethylenoxid, PO steht für Propylenoxid. Vorzugsweise können die Alkylether der Formel II eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen; in diesen Fällen werden Formulierungen mit besonders vorteilhaften physikalischen Eigenschaften erhalten.

Als desinfizierend wirkende Inhaltsstoffe, auch Desinfektionsmittel genannt, kommen prinzipiell alle handelsüblichen Desinfektionsmittel in Betracht, die für eine Anwendung auf harten Oberflächen, insbesondere alle im Haushalt auftretenden harten Oberflächen, geeignet sind. Zu nennen sind

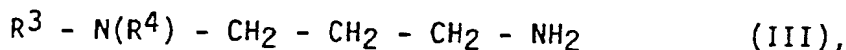
- 5 -

z.B. desinfizierend wirkende quartäre Phosphoniumverbindungen, Biguanidverbindungen, (z.B. Chlorhexidin), während z.B. Phenole und Aldehyde zwar prinzipiell verwendet werden können, aus humantoxilogischen Gründen jedoch vorzugsweise nicht eingesetzt werden sollten.

Die oben beschriebene Tensidmischung eignet sich dann besonders, wenn die Desinfektionsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe

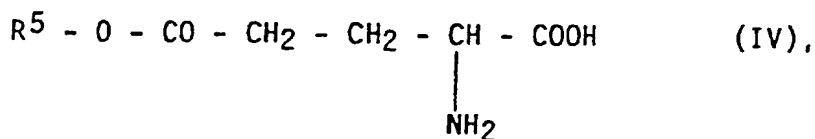
A) der stickstoffhaltigen Substanzen, die erhältlich sind durch Umsetzung von

α) - N-substituierten Propylendiaminen der Formel III,



in der  $R^3$  für einen linearen Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen steht, und in der  $R^4$  für H oder für  $CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$  steht, mit

- Verbindungen der Formel IV,



in der  $R^5$  einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Wasserstoffatom bedeutet,

B) und gegebenenfalls weitere Umsetzung der nach α) erhaltenen Produkte mit Ethylenoxid oder Propylenoxid unter an sich bekannten Alkoxylierungsbedingungen,

γ) sowie gegebenenfalls Salzbildung der nach α) oder B) erhaltenen Produkte mit anorganischen oder organischen Säuren,

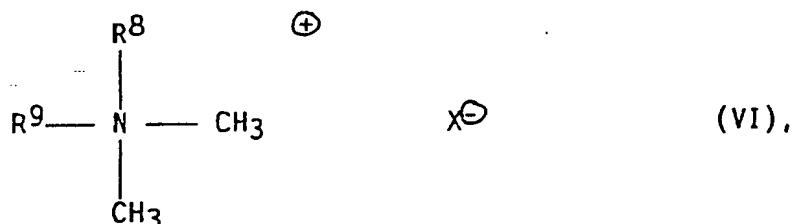
- 6 -

B) der aliphatischen Amine der Formel V,



in der n für eine ganze Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise exakt 3, R<sup>6</sup> für einen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen, R<sup>7</sup> für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen oder einen Rest -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NH<sub>2</sub> steht, in dem m eine ganze Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise exakt 3 bedeutet, und

C) der quartären Ammoniumverbindungen der Formel VI,



in der R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Alkylreste mit 8 bis 16, vorzugsweise 10 bis 14 C-Atomen, unsubstituierte oder mit ein oder zwei Chloratomen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituierte Benzylreste oder N- bzw. S-haltige heterocyclische Reste, insbesondere Pyridyl, stehen und X<sup>-</sup> ein anorganisches Anion, vorzugsweise Cl<sup>-</sup> oder Br<sup>-</sup> darstellt, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R<sup>8</sup> oder R<sup>9</sup> einen Alkylrest mit 8 bis 16, vorzugsweise 10 bis 14 C-Atomen, ist.

Die unter A) aufgeführten stickstoffhaltigen Substanzen sind Verbindungen, deren antimikrobielle Wirksamkeit bekannt ist; in der Patentschrift US-4,652,585 sind mehrere Synthesemöglichkeiten ausführlich beschrieben. Diese Schrift wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ausdrücklich als Referenz angeführt.



Die unter B) genannten aliphatischen Amine sind tertiäre Amine, die mindestens eine, vorzugsweise jedoch zwei -Aminoalkylgruppen tragen, wobei es sich um lineare Alkylgruppen mit 2 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise die Propylgruppe, handelt. Solche Substanzen sind im Handel erhältlich, z.B. N,N-Bis-(3-aminopropyl)dodecylamin, das unter der Bezeichnung Lonzabac 12 von der Fa. Lonza angeboten wird.

Die unter C) genannten quartären Ammoniumverbindungen sind ebenfalls handelsübliche Substanzen. Beispiele hierfür sind Dimethyldioctyl-ammoniumchlorid, Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Didodecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Dimethyl-ditetradecyl-ammoniumchlorid, Dihexadecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Decyl-dimethyl-octyl-ammoniumchlorid, Dimethyl-dodecyl-octylammoniumchlorid, Benzyl-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Benzyl-dimethyl-dodecyl-ammoniumchlorid, Benzyl-dimethyl-tetradecylammoniumchlorid, Decyl-dimethyl-(ethylbenzyl)-ammoniumchlorid, Decyl-dimethyl-(dimethylbenzyl)-ammoniumchlorid, (Chlorbenzyl)-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Decyl-(dichlorbenzyl)-dimethyl-ammoniumchlorid und die Verbindungen, die als Anionen an Stelle von Chlorid Acetat, Propionat oder Bromid enthalten.

Einige der genannten quartären Ammoniumverbindungen, insbesondere diejenigen mit C<sub>16</sub>-Alkylresten, können neben ihrer desinfizierenden Wirkung unter Umständen auch über textilgewebeweichmachende Eigenschaften verfügen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung, die desinfizierende Reinigungsmittel für harte Oberflächen betrifft, sind solche zusätzlichen textilgewebeweichmachenden Eigenschaften gänzlich irrelevant.

Die Verwendung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden der Formel I in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-% ist besonders bevorzugt, insbesondere in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel; Alkylether der Formel II sind vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, enthalten.

Eine Verstärkung der keimreduzierenden Wirkung der in den Reinigungsmitteln enthaltenen Desinfektionsmittel ist besonders bei Desinfektions-

- 8 -

mittelmengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, zu beobachten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind desinfizierende Reinigungsmittel für harte Oberflächen, die gute Reinigungsleistung und gute Desinfektionswirkung in ganz besonderer Weise miteinander verbinden.

Solche Reinigungsmittel werden erhalten, wenn man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel I mit einer auf C<sub>8</sub>- bis C<sub>10</sub> beschränkten Alkylkettenlänge verwendet, ansonsten die bereits oben beschriebenen Alkylether der Formel II einsetzt, wobei Alkylkettenlängen von C<sub>8</sub> bis C<sub>14</sub> bevorzugt sind, und als Desinfektionsmittel eine oder mehrere der oben unter A, B oder C aufgeführten Verbindungen verwendet.

Insbesondere beansprucht werden deshalb wasserhaltige desinfizierende Reinigungsmittel enthaltend

- ein Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid der Formel I, in der R<sup>1</sup> für einen linearen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 10 C-Atomen steht, in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%,
- einen Alkylether der Formel II in einer Menge von 0,05 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, und
- ein Desinfektionsmittel, ausgewählt aus den oben unter A, unter B gemäß Formel V und unter C gemäß Formel VI benannten Substanzen, in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 3 Gew.-%, alle Gew.-%-Angaben bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel.

Ganz besonders positive Eigenschaften weisen die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel auf, wenn das Desinfektionsmittel ausgewählt ist aus den oben unter A benannten Substanzen und den oben unter B benannten Substanzen, wobei in der Formel V n für 3 steht, R<sup>6</sup> einen Alkylrest mit 12 bis 16 C-Atomen darstellt und R<sup>7</sup> ein Aminopropylrest ist.

...

Alle in den Reinigungsmitteln eingesetzten Substanzen können selbstverständlich nicht nur als Reinsubstanz, sondern auch in Form von Gemischen verschiedener Vertreter einer Verbindungsklasse verwendet werden; so ist z.B. der gleichzeitige Einsatz eines C<sub>8-10</sub>-Alkylglykosids und eines C<sub>12-16</sub>-Alkylglykosids möglich (z.B. im Verhältnis 10:1 bis 1:2), oder der gleichzeitige Einsatz eines ethoxylierten Alkylethers und eines Alkylethers, der sowohl propoxyliert als auch ethoxyliert ist.

Daneben können auch Gemische von Desinfektionsmitteln verwendet werden, z.B. ein unter A genanntes Desinfektionsmittel gemeinsam mit einem unter B genannten Desinfektionsmittel.

Neben den Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden der Formel I und den Alkylethern der Formel II können fakultativ noch weitere nichtionische Tenside in Mengen von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, enthalten sein. Dazu zählen z.B. Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettsäuren, Fettaminen oder Fettsäureamide. Auch die endgruppenverschlossenen Derivate derartiger Alkoxylierungsprodukte, vorzugsweise mit Endgruppen, die 2 bis 10 C-Atome enthalten, kommen in Frage.

Daneben können fakultativ amphotere oder zwitterionische Tenside in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, enthalten sein. Zu den geeigneten Amphotensiden gehören Derivate tertiärer aliphatischer Amine oder quartärer aliphatischer Ammoniumverbindungen, deren aliphatische Reste geradkettig oder verzweigt sein können und von denen einer eine Carboxy-, Sulfo-, Phosphono-, Sulfato- oder Phosphatogruppe trägt. Beispiele für derartige Amphotenside sind Dimethyl-tetradecyl-glycin, Dimethyl-hexadecyl-glycin, Dimethyl-octadecyl-glycin, 3-(Dimethyl-dodecylammonio)-1-propansulfonat und die unter den Bezeichnungen Dehyton<sup>(R)</sup> AB, CB, K und G (Lieferant Henkel) vertriebenen Amphotenside.

Anionische Tenside wie z.B. Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate,  $\alpha$ -Olefin-sulfonate können zwar prinzipiell in geringen Mengen von 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, enthalten sein, vorzugsweise sind in den beschriebenen Reinigungsmitteln jedoch höchstens 2 Gew.-% anionische Tenside enthalten. Dabei

ist es für den Fachmann selbstverständlich, daß er die Verträglichkeit der anionischen Tenside mit den in den Reinigungsmitteln enthaltenen desinfizierenden Mitteln hinsichtlich der keimreduzierenden Wirkung verifizieren muß.

Zusätzlich können die beschriebenen Reinigungsmittel wasserlösliche organische Lösungsmittel, vorzugsweise aus den Gruppen der Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, der Glykole mit 2 bis 4 C-Atomen und der aus diesen ableitbaren Diglykole und Diglykoether, enthalten. Derartige Lösungsmittel sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, tert.-Butanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonopropylether und Diethylenglykolmonobutylether. Organische Lösungsmittel können in Mengen von etwa 5 bis 40, vorzugsweise etwa 10 bis 20 Gew.-% eingesetzt werden.

Darüber hinaus können die Reinigungsmittel übliche Zusätze, wie z.B. Farbstoffe oder Duftstoffe, Verdickungsmittel, Hydrotrope, Trübungsmittel etc. enthalten.

Aminoxide sind vorzugsweise höchstens in Mengen bis zu 2 Gew.-% enthalten, insbesondere sind desinfizierende Reinigungsmittel gemäß der Erfindung jedoch frei von Aminoxiden.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zum desinfizierenden Reinigen harter Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß eines der wie oben beschriebenen desinfektionsmittelhaltigen Reinigungsmittel in unverdünnter Form oder in Form einer mit Wasser verdünnten Zubereitung auf eine harte Oberfläche aufgebracht wird und die Oberfläche anschließend in üblicher Art und Weise gereinigt wird.

Wenn das Reinigungsmittel unverdünnt aufgebracht wird, beträgt der Gehalt an Desinfektionsmittel 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel.

Wenn das Reinigungsmittel mit Wasser verdünnt wird, ist eine Anwendungskonzentration von 0,001 bis weniger als 5 Gew.-%, insbesondere von 0,001 bis 0,05 Gew.-%, vorteilhaft.

Um auch bei Verwendung der Reinigungsmittel mit hartem Wasser eine klare Anwendungslösung zu gewährleisten, können die Reinigungsmittel Komplexbildner enthalten. Zu nennen sind z.B. die Natriumsalze der Methandiphosphonsäure, Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, Amino-trimethylenphosphonsäure, Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure), 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure und Nitrilotriessigsäure (NTA). Bevorzugt sind Citrate und Gluconate oder Salze der Glutar-, Adipin- und Bernsteinsäure. Derartige Komplexbildner sind in den Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 10 Gew.-%, insbesondere etwa 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-%, enthalten.

B e i s p i e l eVerwendete Rohstoffe:

Dodigen 1611 (Fa. Hoechst)	Cocosalkyl-dimethyl-benzylammoniumchlorid
Lonzabac 12 (Fa. Lonza)	N,N-Bis(3-aminopropyl)-C <sub>12</sub> -alkylamin
Bardac 22 (Fa. Lonza)	Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid
Desinfektionsmittel I	Umsetzungsprodukt von Cocospropylen- 1,3-diamin mit L-Glutaminsäure hergestellt gemäß US-4,652,585
Fettalkoholoxylate:	angegeben ist die Alkylkette des Fettalkohols (FA) und die molaren Ethylenoxid (EO)- bzw. Propylenoxid (PO)-Anteile. NRE bezeichnet FA-Alkoxyrate mit eingengter Homologenverteilung (narrow range ethoxylated)
Glucopon 225 (Fa. Henkel)	C <sub>8-10</sub> -Alkyl-1.6-glucosid
Glucopon 600 (Fa. Henkel)	C <sub>12-16</sub> -Alkyl-1.4-glucosid
Sokalan DCS (Fa. BASF)	Natriumsalz eines Dicarbonsäuregemisches (Adipin-, Glutar-, Succinsäure)

Testmethoden:**Bestimmung der Keimreduktion**

Die keimreduzierende Wirksamkeit der Reinigungsmittel wurde in einem quantitativen Suspensionsversuch in Anlehnung an die Richtlinien für die Prüfung und Bewertung chemischer Desinfektionsverfahren der Deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie (DGHM), Stand 1981, gegen den Bakterien-Stamm *Pseudomonas aeruginosa* geprüft. Dazu wurden jeweils 10 ml des zu prüfenden Reinigungsmittels mit 0,1 ml einer Keimsuspension (ca.  $10^8$  -  $10^9$  Keime pro ml) bei 20 °C vermischt. Nach einer Einwirkzeit von 5 bzw. 10 Minuten wurden jeweils 1 ml dieser Mischungen in jeweils 10 ml einer wäßrigen Enthemmungslösung, enthaltend 3,0 Gew.-% Tween (R) 80, 0,3 Gew.-% Lecithin und 0,1 Gew.-% Histidin, gegeben. Von diesen Proben und weiteren 1 : 10 Verdünnungsstufen wurden jeweils 0,1 ml auf Casein-Soja-Agarplatten aufgebracht. Nach Bebrüten dieser Subkulturen (48 Stunden bei 30 °C) wurde die Anzahl der vermehrungsfähigen Keime ermittelt. Zum Vergleich wurden wäßrige Lösungen der Einzelkomponenten und reinigungsmittelfreies Wasser unter den gleichen Bedingungen getestet. Die Differenz zwischen Wirkstoffansatz und Negativkontrolle wird in der Tabelle als Logarithmus (= Reduktionsfaktor, [log-Stufen]) angegeben.

...

### Bestimmung des Reinigungsvermögens

Zur Prüfung des Reinigungsvermögens diene die unten nach "Seifen-Öle-Fette-Wachse", 112, 371, (1986) beschriebene Testmethode, die sehr gut reproduzierbare Ergebnisse liefert. Danach wurde das zu prüfende Reinigungsmittel auf eine künstlich angeschmutzte Kunststoffoberfläche gegeben. Als künstliche Anschmutzung für die verdünnte Anwendung des Reinigungsmittels wurde ein Gemisch aus Ruß, Maschinenöl, Triglycerid gesättigter Fettsäuren und niedersiedendem aliphatischen Kohlenwasserstoff verwendet. Die Testfläche von 26 x 28 cm wurde mit Hilfe eines Flächenstreichers gleichmäßig mit 2 g der künstlichen Anschmutzung beschichtet.

Ein Kunststoffschwamm wurde jeweils mit 10 ml einer 1 Gew.-%igen wäßrigen Lösung des zu prüfenden Reinigungsmittels getränkt und mechanisch auf der ebenfalls mit 10 ml einer 1 Gew.-%igen wäßrigen Lösung des zu prüfenden Reinigungsmittels beschichteten Testfläche bewegt.

Nach 10 Wischbewegungen wurde die gereinigte Testfläche unter fließendes Wasser gehalten und der lose sitzende Schmutz entfernt. Die Reinigungswirkung, d.h., der Weißgrad der so gereinigten Kunststoffoberfläche wurde mit einem Farb-Differenz-Meßgerät "Microcolor" (Dr. B. Lange) gemessen. Als Weiß-Standard diente die saubere weiße Kunststoffoberfläche.

Da bei der Messung der sauberen Oberfläche auf 100 % eingestellt und die angeschmutzte Fläche mit 0 % angezeigt wird, sind die abgelesenen Werte bei den gereinigten Kunststoff-Flächen mit dem Prozentgehalt Reinigungsvermögen (% RV) gleichzusetzen. Bei den nachstehenden Versuchen sind die angegebenen % RV-Werte die nach dieser Methode ermittelten Werte für das Reinigungsvermögen der untersuchten Reinigungsmittel. Sie stellen jeweils Mittelwerte aus 3fachen Bestimmungen dar.

Die Meßwerte wurden in Relation zum Reinigungsergebnis eines als Standard benutzten reinigungsstarken nichtdesinfizierenden Reinigungsmittels gesetzt.



Meßwerte Probe · 100 = % RV relativ

Meßwert Standard

In den nachfolgenden Tabellen sind die so ermittelten "% RV relativ"-Werte angegeben.

Das als Standard benutzte nicht-desinfizierende Reinigungsmittel hatte die Zusammensetzung:

2,0 % Alkansulfonat  
1,5 % Fettalkoholethoxylat  
0,5 % Seife  
4,0 % Butyldiglykol  
ad 100,0 % Wasser, Farb- und Duftstoffe.

Es wurden desinfizierende Reinigungsmittel der folgenden Zusammensetzungen hergestellt (Angaben in Gew.-%):

Tabelle 1

	1	2(V)	3(V)
Glucopon 225	5	-	5
C <sub>12-14</sub> -FA + 6 EO	5	10	-
C <sub>12-14</sub> -FA + 5 EO + 5 PO	-	-	5
Desinfektionsmittel I	1	1	1
Sokalan DCS	5	5	5
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100

Zusammensetzung 1 ist erfindungsgemäß, 2(V) und 3(V) sind Vergleichsbeispiele. Die Bestimmung der Keimreduktion (Einwirkungszeit 5 Min.) ergab folgende Ergebnisse:

1 : log 4

2(V) : log 2

3(V) : log 2

Es zeigt sich, daß die erfindungsgemäße Zusammensetzung 1 eine gegenüber den Zusammensetzungen 2(V) und 3(V) um zwei Größenordnungen bessere Keimreduktion aufweist.

Tabelle 2

	4	5(V)
Glucopon 225	6	8
Cg-FA + 1 PO + 9 EO	2	-
Desinfektionsmittel I	0,5	0,5
Bardac 22	0,5	0,5
Sokalan DCS	5	5
Wasser	ad 100	ad 100

Die Bestimmung des Reinigungsvermögens ergab folgende Ergebnisse:

4: 70 % RV-relativ

5(V): 60 % RV-relativ

Zusammensetzung 4 ist erfindungsgemäß, 5(V) ist ein Vergleichsbeispiel.

Beide Zusammensetzungen besitzen ausreichende Desinfektions-Wirkung; es zeigt sich jedoch, daß die erfindungsgemäße gemeinsame Verwendung von APG 225 und Cg-FA + 1 PO + 9 EO zu einer Steigerung des Reinigungsvermögens führt.

Tabelle 3

	6	7	8	9	10
Nonylphenol + 10 EO	-	-	-	-	-
Glucopon 225	6	4	5	5	5
Glucopon 600	-	2	-	-	-
C <sub>12-14</sub> -FA + 2,5 EO (NRE)	-	-	1	1	-
C <sub>8</sub> -FA + 4 EO	1	-	-	-	-
C <sub>12-14</sub> -FA + 6 EO	1	3,5	-	-	5
C <sub>10-14</sub> -FA + 1 PO + 6 EO	-	-	-	-	
C <sub>8</sub> -FA + 1 PO + 9 EO	-	-	1	3	-
C <sub>8-18</sub> -Alkylamidopropyl-Betain	-	0,5	-	-	-
C <sub>8-18</sub> -Alkyldimethylaminoxid	-	-	0,5	-	-
Ethanol	3	-	5	-	-
Isopropanol	-	3	-	3	-
Desinfektionsmittel I	1	1	1	1	-
Dodigen 1611	-	-	-	-	-
Lonzabac	-	-	-	-	1
Bardac 22	-	-	-	-	-
Kokosalkyldimethylbenzyl- ammoniumchlorid	-	-	-	-	-
Sokalan DCS	2,5	-	-	-	5
Trinatrium-Citrat	-	2	-	-	-
Na-Glukonat	-	-	5	5	-
Ethylendiamintetraacetat	-	-	-	-	-
Reinigungsvermögen (% RV-relativ)	85	82	80	79	70
Keimreduktion (Einwirkungszeit 10 Min.)	log > 5	log > 5	log > 5	log > 5	log > 5

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	11	12	13	14	15
Nonylphenol + 10 EO	-	-	-	-	-
Glucopon 225	8	8	6,29	4,02	1,46
Glucopon 600	-	-	-	-	-
C12-14-FA + 2,5 EO (NRE)	-	-	-	-	-
C8-FA + 4 EO	-	-	-	-	-
C12-14-FA + 6 EO	-	-	1,5	1,5	4,86
C10-14-FA + 1 PO + 6 EO	2	2	-	-	-
C8-FA + 1 PO + 9 EO	-	-	-	-	-
C8-18-Alkylamidopropyl-Betain	1	1	-	0,68	1,10
C8-18-Alkyldimethylaminoxid	-	-	-	-	-
Ethanol	-	-	-	-	-
Isopropanol	-	-	-	-	-
Desinfektionsmittel I	-	0,5	1	1	1
Dodigen 1611	1	-	-	-	-
Lonzabac	-	-	-	-	-
Bardac 22	-	0,5	-	-	-
Kokosalkyldimethylbenzyl- ammoniumchlorid	-	-	-	-	-
Sokalan DCS	5	5	2,25	3,80	2,58
Trinatrium-Citrat	-	-	-	-	-
Na-Glukonat	-	-	-	-	-
Ethylendiamintetraacetat	-	-	-	-	-
Reinigungsvermögen (% RV-relativ)	75	80	87	81	85
Keimreduktion (Einwirkungszeit 10 Min.)	log 4	log > 5	log > 5	log > 5	log 5

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	16	17	18	19(V)
Nonylphenol + 10 EO	-	-	-	4
Glucopon 225	2,80	3,94	3,72	-
Glucopon 600	-	-	-	-
C <sub>12</sub> -14-FA + 2,5 EO (NRE)	-	-	-	-
C <sub>8</sub> -FA + 4 EO	-	-	-	-
C <sub>12</sub> -14-FA + 6 EO	3,88	3,47	2,79	-
C <sub>10</sub> -14-FA + 1 PO + 6 EO	-	-	-	-
C <sub>8</sub> -FA + 1 PO + 9 EO	-	-	-	-
C <sub>8</sub> -18-Alkylamidopropyl-Betain	0,97	0,41	1,23	-
C <sub>8</sub> -18-Alkyldimethylaminoxid	-	-	-	-
Ethanol	-	-	-	-
Isopropanol	-	-	-	-
Desinfektionsmittel I	1	1	-	-
Dodigen 1611	-	-	-	-
Lonzabac	-	-	-	-
Bardac 22	-	-	-	-
Kokosalkyldimethylbenzyl- ammoniumchlorid	-	-	-	1
Sokalan DCS	2,35	2,18	2,26	-
Trinatrium-Citrat	-	-	-	-
Na-Glukonat	-	-	-	-
Ethylendiamintetraacetat	-	-	-	0,5
Reinigungsvermögen (% RV-relativ)	83	82	84	41
Keimreduktion (Einwirkungszeit 10 Min.)	log > 5	log > 5	log > 5	-

Die gemäß der Erfindung eingesetzten Zusammensetzungen 6 bis 18 verfügen über gutes Reinigungsvermögen und gute keimreduzierende Wirkung. Die als Vergleich dienende Zusammensetzung 19 zeigt ein deutlich schlechteres Reinigungsvermögen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

## 1. Verwendung einer Mischung aus

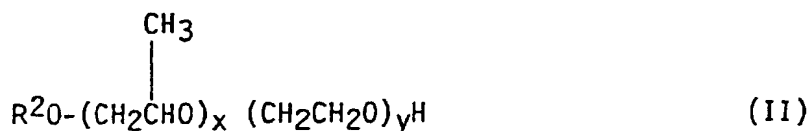
- a) einem Alkyl- und/oder Alkenyloliglykosid der Formel (I),



in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $[G]$  für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Glucoseeinheit, und  $p$  für eine Zahl von 1 bis 10 steht

und

- b) einem Alkylether der Formel II,



in der  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 14, Kohlenstoffatomen,  $x$  für 0 oder Zahlen von bis zu 3, vorzugsweise bis zu 2, und  $y$  für Zahlen von 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 12, insbesondere 2,5 bis 10, steht, zur Verstärkung der keimreduzierenden Wirkung von Desinfektionsmittel enthaltenden Reinigungsmitteln für harte Oberflächen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem Reinigungsmittel enthaltenden Desinfektionsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe

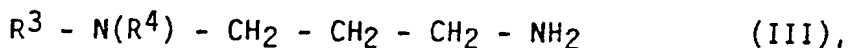
A) der stickstoffhaltigen Substanzen, die erhältlich sind durch

...



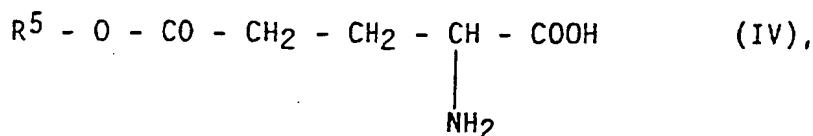
Umsetzung von

α) - N-substituierten Propylendiaminen der Formel III,



in der  $R^3$  für einen linearen Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen steht, und in der  $R^4$  für H oder für  $CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$  steht, mit

- Verbindungen der Formel IV,



in der  $R^5$  einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Wasserstoffatom bedeutet,

B) und gegebenenfalls weitere Umsetzung der nach α) erhaltenen Produkte mit Ethylenoxid oder Propylenoxid unter an sich bekannten Alkoxylierungsbedingungen,

γ) sowie gegebenenfalls Salzbildung der nach α) oder B) erhaltenen Produkte mit anorganischen oder organischen Säuren,

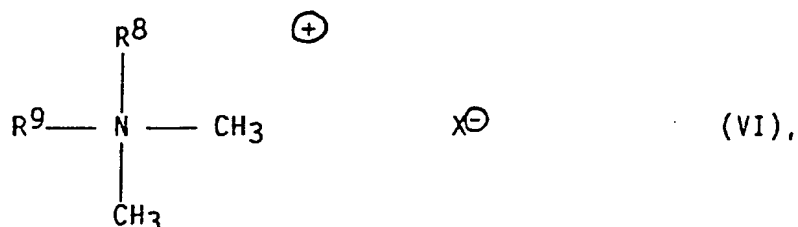
B) der aliphatischen Amine der Formel V,



in der n für eine ganze Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise exakt 3,  $R^6$  für einen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen,  $R^7$  für Wasserstoff,

einen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen oder einen Rest  $-(CH_2)_mNH_2$  steht, in dem m eine ganze Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise exakt 3 bedeutet, und

C) der quartären Ammoniumverbindungen der Formel VI,



in der R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Alkylreste mit 8 bis 16, vorzugsweise 10 bis 14 C-Atomen, unsubstituierte oder mit ein oder zwei Chloratomen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituierte Benzylreste oder N- bzw. S-haltige heterocyclische Reste, insbesondere Pyridyl, stehen und X<sup>-</sup> ein Anion, vorzugsweise Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Acetat oder Propionat darstellt, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R<sup>8</sup> oder R<sup>9</sup> ein Alkylrest mit 8 bis 16, vorzugsweise 10 bis 14 C-Atomen, ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den Desinfektionsmittel enthaltenden Reinigungsmitteln
- ein Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid der Formel I in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%,
  - ein Alkylether der Formel II in einer Menge von 0,05 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, und
  - ein Desinfektionsmittel in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 3 Gew.-%, alle Gew.-%-Angaben bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, enthalten sind.
4. Wasserhaltiges desinfizierendes Reinigungsmittel enthaltend

- 25 -

- ein Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid der Formel I, in der  $R^1$  für einen linearen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 10 C-Atomen steht, in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%,
  - einen Alkylether der Formel II in einer Menge von 0,05 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, und
  - ein Desinfektionsmittel, ausgewählt aus den in Anspruch 2 unter A, unter B und unter C benannten Substanzen, in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 3 Gew.-%, alle Gew.-%-Angaben bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel.
5. Wasserhaltiges desinfizierendes Reinigungsmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Desinfektionsmittel ausgewählt ist aus den in Anspruch 2 unter A benannten Substanzen und den in Anspruch 2 unter B gemäß Formel V benannten Substanzen, wobei in der Formel V n für 3,  $R^6$  für einen Alkylrest mit 12 bis 16 C-Atomen und  $R^7$  für einen Rest  $-(CH_2)_mNH_2$  steht, in dem m gleich 3 ist.
6. Verfahren zum desinfizierenden Reinigen harter Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Desinfektionsmittel enthaltendes Reinigungsmittel gemäß Anspruch 4 und 5 in unverdünnter Form oder in Form einer mit Wasser verdünnten Zubereitung auf eine harte Oberfläche aufgebracht wird und die Oberfläche anschließend in üblicher Art und Weise gereinigt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 95/03666

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C11D1/835 C11D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,94 05753 (HENKEL CORP.) 17 March 1994 see page 2, line 27 - page 5, line 1 see claims 1,4-7	1-4
A	DE,A,34 44 958 (HENKEL KGAA.) 12 June 1986 cited in the application see claims 1-5	1
A	DE,A,36 19 375 (HENKEL KGAA.) 10 December 1987 cited in the application see abstract	1
A	EP,A,0 106 692 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 25 April 1984 see page 6, line 5 - page 7, line 31 see page 12, line 29 - page 13, line 1; claims 1,3,5	1,2

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 1996

Date of mailing of the international search report

30.01.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetsoglou, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat<sup>l</sup> Application No

PCT/EP 95/03666

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,86 05199 (A. E. STALEY MANUFACTURING CO.) 12 September 1986 cited in the application see page 11, line 1 - page 15, line 13 see page 17, line 14 - line 27 see claim 1 ---	1,2,6
A	WO,A,86 05509 (A. E. STALEY MANUFACTURING CO.) 25 September 1986 cited in the application see page 11, line 1 - page 13, line 16 see claims ---	1,2,6
A	DE,A,40 07 758 (HENKEL KGAA.) 19 September 1991 cited in the application see claims -----	1,2,6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/03666

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9405753	17-03-94	US-A- 5330674	19-07-94
		AU-B- 5092993	29-03-94
		CZ-A- 9500600	15-11-95
		EP-A- 0659204	28-06-95
		PL-A- 307863	26-06-95
DE-A-3444958	12-06-86	CA-A- 1265061	30-01-90
		EP-A, B 0185971	02-07-86
		JP-B- 6060085	10-08-94
		JP-A- 61140508	27-06-86
		US-A- 4748158	31-05-88
DE-A-3619375	10-12-87	CA-A- 1277900	18-12-90
		DE-A- 3781052	17-09-92
		EP-A, B 0252276	13-01-88
		JP-A- 62298517	25-12-87
		US-A- 4920100	24-04-90
EP-A-0106692	25-04-84	JP-A- 59145299	20-08-84
WO-A-8605199	12-09-86	US-A- 4606850	19-08-86
		EP-A- 0210270	04-02-87
		JP-T- 63500040	07-01-88
WO-A-8605509	25-09-86	US-H- H269	05-05-87
		CA-A- 1332687	25-10-94
		EP-A- 0214285	18-03-87
DE-A-4007758	19-09-91	AT-T- 117016	15-01-95
		DE-D- 59104261	23-02-95
		WO-A- 9113965	19-09-91
		EP-A- 0519943	30-12-92
		ES-T- 2067927	01-04-95
		US-A- 5403505	04-04-95

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03666

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C11D1/835 C11D3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen:

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,94 05753 (HENKEL CORP.) 17.März 1994 siehe Seite 2, Zeile 27 - Seite 5, Zeile 1 siehe Ansprüche 1,4-7 ---	1-4
A	DE,A,34 44 958 (HENKEL KGAA.) 12.Juni 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-5 ---	1
A	DE,A,36 19 375 (HENKEL KGAA.) 10.Dezember 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ---	1
A	EP,A,0 106 692 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 25.April 1984 siehe Seite 6, Zeile 5 - Seite 7, Zeile 31 siehe Seite 12, Zeile 29 - Seite 13, Zeile 1; Ansprüche 1,3,5 ---	1,2
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Januar 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30.01.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Serbetsoglou, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,86 05199 (A. E. STALEY MANUFACTURING CO.) 12.September 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 11, Zeile 1 - Seite 15, Zeile 13 siehe Seite 17, Zeile 14 - Zeile 27 siehe Anspruch 1 ---	1,2,6
A	WO,A,86 05509 (A. E. STALEY MANUFACTURING CO.) 25.September 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 11, Zeile 1 - Seite 13, Zeile 16 siehe Ansprüche ---	1,2,6
A	DE,A,40 07 758 (HENKEL KGAA.) 19.September 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche -----	1,2,6



# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 95/03666

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9405753	17-03-94	US-A- 5330674	19-07-94
		AU-B- 5092993	29-03-94
		CZ-A- 9500600	15-11-95
		EP-A- 0659204	28-06-95
		PL-A- 307863	26-06-95
DE-A-3444958	12-06-86	CA-A- 1265061	30-01-90
		EP-A, B 0185971	02-07-86
		JP-B- 6060085	10-08-94
		JP-A- 61140508	27-06-86
		US-A- 4748158	31-05-88
DE-A-3619375	10-12-87	CA-A- 1277900	18-12-90
		DE-A- 3781052	17-09-92
		EP-A, B 0252276	13-01-88
		JP-A- 62298517	25-12-87
		US-A- 4920100	24-04-90
EP-A-0106692	25-04-84	JP-A- 59145299	20-08-84
WO-A-8605199	12-09-86	US-A- 4606850	19-08-86
		EP-A- 0210270	04-02-87
		JP-T- 63500040	07-01-88
WO-A-8605509	25-09-86	US-H- H269	05-05-87
		CA-A- 1332687	25-10-94
		EP-A- 0214285	18-03-87
DE-A-4007758	19-09-91	AT-T- 117016	15-01-95
		DE-D- 59104261	23-02-95
		WO-A- 9113965	19-09-91
		EP-A- 0519943	30-12-92
		ES-T- 2067927	01-04-95
		US-A- 5403505	04-04-95